

## Fabrication and resistance heating properties of flexible SiC fiber rope as heating elements

Young Jun Joo and Kwang Youn Cho<sup>†</sup>

*Fibrous Ceramics & Aerospace Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea*

(Received November 12, 2020)

(Revised November 23, 2020)

(Accepted December 2, 2020)

**Abstract** Silicon carbide (SiC) fibers mainly fabricated from polycarbosilane, a ceramic precursor, are applied as reinforcing materials for ceramic matrix composites (CMCs) because of their high temperature oxidation resistance, tensile strength, and light weight. In this study, continuous SiC fibers used to fabricate rope-type flexible heating elements capable of generating high-temperature heat ( $> 650^{\circ}\text{C}$ ). For high-efficiency heating elements, the resistance of SiC fiber rope was measured by 2-point probe method according to the cross-sectional area and length. In addition, the fabrication conditions of rope-type SiC fiber heating elements were optimized by controlling the oxygen impurities and the size of crystal grains present in the amorphous SiC fiber. As a result, the SiC fiber heating element having a resistance range of about  $100\sim 200\ \Omega$  exhibited an excellent power consumption efficiency of 1.5 times compared to that of the carbon fiber heating element.

**Key words** SiC fiber, Resistance, Heating element, Flexible rope, Carbon fiber

## 유연한 탄화규소 섬유 로프 발열체의 제조와 저항 발열 특성

주영준, 조광연<sup>†</sup>

한국세라믹기술원 세라믹섬유항공소재센터, 진주, 52851

(2020년 11월 12일 접수)

(2020년 11월 23일 심사완료)

(2020년 12월 2일 게재확정)

**요약** 고분자로부터 제조되는 탄화규소 섬유는 고온 내산화성, 인장강도, 그리고 경량성 때문에 세라믹 복합체의 강화 재료로 주로 적용되고 있다. 본 연구에서 탄화규소 연속섬유는 유연한 로프 형태의 고온 발열체( $> 650^{\circ}\text{C}$ )로 제조하기 위해 사용되었다. 특히, 탄화규소 섬유 발열체는 고효율의 저항 발열을 위해 단면적과 길이에 대한 저항 변화를 2-point probe 방법으로 측정하고, 비정질 탄화규소 섬유에 존재하는 산소 불순물과 결정립의 크기 제어를 통해 로프형 섬유 발열체의 저항 값을 최적화하였다. 그 결과, 약  $100\sim 200\ \Omega$ 의 저항 범위를 가지는 탄화규소 섬유 발열체는 탄소 섬유 발열체보다 1.5배의 우수한 소비전력 효율을 가졌다.

### 1. 서론

세라믹 섬유는 세라믹의 고온 내열 그리고 내화학 특성과 섬유의 유연성과 인장 특성을 동시에 가지기 때문에 여러 산업분야에서 개발되고 있다. 특히, 무기 섬유에는 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 섬유, 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ ) 섬유, 현무암(basalt) 섬유, 그리고 유리(glass) 섬유 등의 산화물 섬유와 질화규소( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 섬유와 탄화규소(SiC) 섬유의 비산화물 섬유, 그리고 탄소(carbon) 섬유 등이 있다[1,2].

대부분의 개발되는 무기섬유들은 금속 매트릭스 복합체(metal matrix composites, MMCs), 세라믹 매트릭스 복합체(ceramic matrix composites, CMCs), 그리고 폴리머 매트릭스 복합체(polymer matrix composites, PMCs)의 강화재료로 사용되고 있다[3-5].

탄소 섬유는 주로 석유 또는 석탄계 탄화수소잔류물인 피치(pitch) 또는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN)을 사용하여 제조되며, 높은 인장강도( $> 7.0\ \text{GPa}$ )와 용점( $> 3600^{\circ}\text{C}$ )을 가지기 때문에 탄소섬유 강화 플라스틱(carbon fiber-reinforced polymer, CFRP)로 제조하는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 또한, 탄소 섬유는 기계적 특성뿐만 아니라 높은 전기전도성 및 열전도성과 같

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: kycho@kicet.re.kr

은 장점을 통해 우수한 발열 효율을 가지는 발열체로 적용하는 연구가 진행되고 있다[6-8]. 하지만, 이러한 탄소 섬유는 다양한 장점에도 불구하고 내산화성이 비교적 낮다는 단점이 있어 공기 중 고온 발열체로서의 적용에 한계가 있다.

탄화규소(silicon carbide, SiC) 섬유는 높은 인장강도(3.0 GPa)와 고온 내산화성(> 1300°C) 때문에 탄소 섬유를 대체할 수 있는 우주항공용 재료로 주목받고 있다[9,10]. 또한, 탄화규소 섬유는 보통 고분자인 폴리카보실란을 방사, 큐어링, 그리고 열분해하여 제조하기 때문에 고분자에서 결정질 세라믹으로 전환되는 과정 중에 다양한 구조적 특징과 물리적 특성이 나타난다[11]. 이전 연구에서, 비정질 탄화규소 섬유는 적층 공정을 통해 원형과 막대 형태로 제조되었으며 마이크로파와의 상호작용을 통해 1500°C까지 열을 생성하는 급속 섬유 발열체로 적용되었다[12,13].

본 연구에서는 비정질 탄화규소 섬유를 유연한 로프 형태의 저항 발열체로 제조하였다. 저항 발열체는 재료의 길이와 직경에 크게 영향을 받는다고 알려져 있다. 따라서, 로프형 탄화규소 섬유 발열체는 다양한 직조 형태, 길이, 직경, 그리고 열처리 온도에 따라 제조하였다. 또한, 저항이 제어된 탄화규소 섬유 발열체의 발열 효율은 직류전원공급기를 사용하여 탄소 섬유 발열체의 발열 효율과 비교분석하였다.

## 2. 실험

로프형 발열체를 제조하기 위한 연속 탄화규소 섬유는 Ube industries, Ltd(Japan) 제품을 사용하였으며, 자세한 특성들은 아래의 Table 1에 같이 요약하였다.

재료의 저항은 길이와 직경에 따라 달라지기 때문에 저항 발열체로서 사용하기 위해 로프형 탄화규소 섬유 발열체는 여러 필라멘트를 합사하여 제어하였다. 그리고 로프형 탄화규소 섬유 발열체의 저항은 디지털 멀티미터(HIOKI, 3244 Card HiTESTER, Japan)를 사용하여 2-point probe 방법으로 측정하였다. 합사된 섬유의 표면과

단면은 실체현미경(Stemi2000-C, ZEISS, Germany)을 사용하여 관찰하였다.

폴리머 전환 탄화규소 섬유는 열처리 온도에 따라 카본의 구조나 함량이 변한다고 알려져 있다[14,15]. 따라서, 탄화규소 섬유는 10°C/min의 승온 속도로 1400°C에 도달한 후 2시간 동안 불활성 분위기 하에서 열처리하였다. 열처리된 탄화규소 섬유의 저항은 위에서 언급한 방법과 동일하게 측정하였다.

로프형 탄화규소 섬유 발열체의 저항 발열 테스트는 직류전원 공급기(TEX600-2, Toyo-tech Co., Ltd, Japan), 저온용 적외선 카메라(HotFind DXS, SDS Infrared Co., Ltd., Europe), 그리고 고온용 적외선 카메라(OPTCTL1MHSF, Optris GmbH, Germany)를 사용하여 관찰하였다. 또한, 발열체의 발열 효율은 상업용 로프형 탄소섬유 발열체와 로프형 탄화규소 섬유 발열체가 동일한 약 650°C의 열을 방출하는데 요구하는 전압(V)과 전류(A)를 측정하여 소비전력(W)을 계산하였다.

만능시험기(RB301 UNITECH-M, R&B Co. Ltd., Japan)는 로프형 탄화규소 섬유 발열체의 인장강도를 측정하기 위해 사용하였다. 측정 샘플은 200 mm의 길이의 로프형 탄화규소 섬유 발열체 직조물을 사용하였으며, 강도 측정은 테이프로 고정된 로프형 직조물의 양 끝을 만능시험기의 지그에 장착하여 10 mm/min의 속도로 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Figure 1은 직조 방법에 따라 준비된 탄화규소 섬유 로프의 실체 현미경 이미지이다. 2줄, 3줄, 4줄 꼬임에 의해 준비된 탄화규소 섬유 로프의 직경은 각각 1.53 mm, 1.67 mm, 그리고 2.60 mm로 관찰되었다.

고효율의 저항 발열체를 위해서는 단면적과 길이에 따른 저항 값의 제어가 중요하다. 따라서, 1600 가닥의 단일 필라멘트를 합사하여 준비된 탄화규소 섬유 로프를 길이와 단면적에 따라서 2-point probe 방법을 사용하여 저항을 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 탄화규소 섬유 로프의 저항은 일반적으로 알려진 것과 같이 면적(A)에 비례하고 길이(L)에 반비례하였다. 특히, 섬유 로프의 저항은 길이에 대해 선형적으로 증가하였지만, 단면적에 대해 지수 함수적으로 감소하였다. 32 필라멘트를 합사하여 약 2.9 mm<sup>2</sup>의 면적을 가지는 탄화규소 섬유 로프는 35 cm의 길이를 가질 때 약 100 kΩ의 저항 값을 보였다. 이는 로프형 탄화규소 섬유 발열체의 저항이 수백 kΩ 이하로 감소하기 어렵다는 것을 의미한다. 따라서, 로프형 탄화규소 섬유 발열체의 저항을 감소시키기 위해 탄화규소 섬유는 로프 형태로 직조 후 1300°C

Table 1  
The characteristics of continuous SiC fiber of Ube industries, Ltd.

Properties	Value
Density [g/cc]	2.40
Filament diameter [μm]	8.5
Tensile strength [GPa]	3.0
Tensile modulus [GPa]	170
Electrical resistivity [ohm-cm]	10.0
Number of filaments [fil./yarn]	1600
Thermal resistance (Inert) [°C]	1900

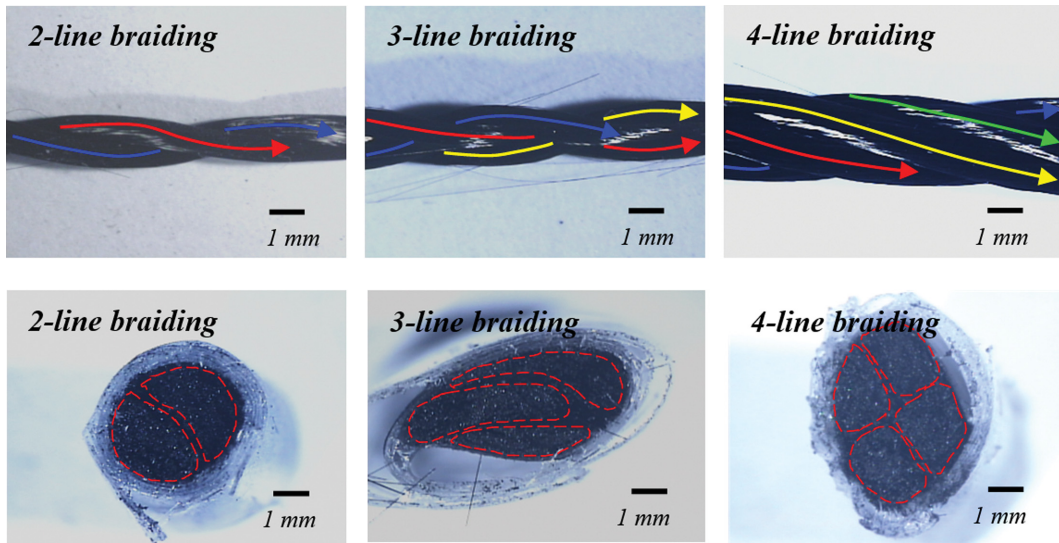


Fig. 1. Stereoscopic images of rope-type SiC fiber heating element depending on the weaving method.

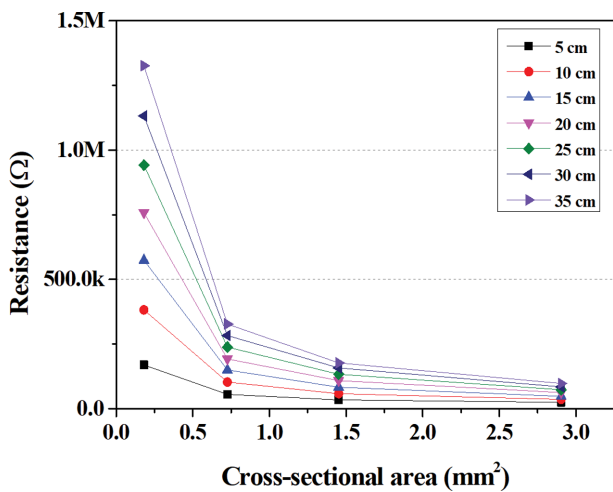


Fig. 2. The resistance of SiC fiber rope depending on the cross-sectional area.

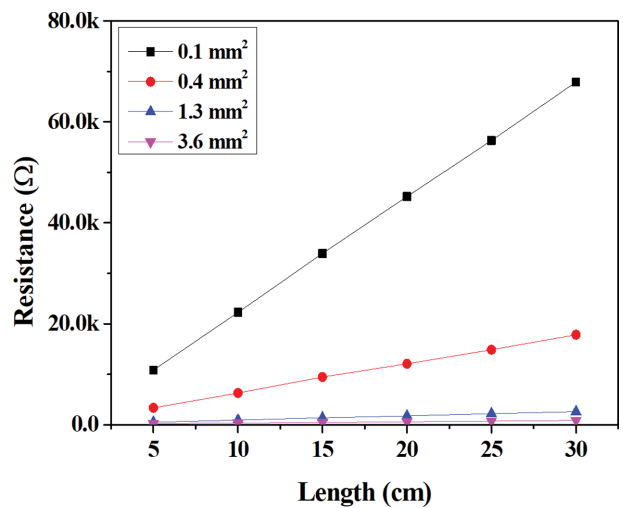


Fig. 4. The resistance-length graph of SiC fiber rope after heat-treatment at 1400°C.

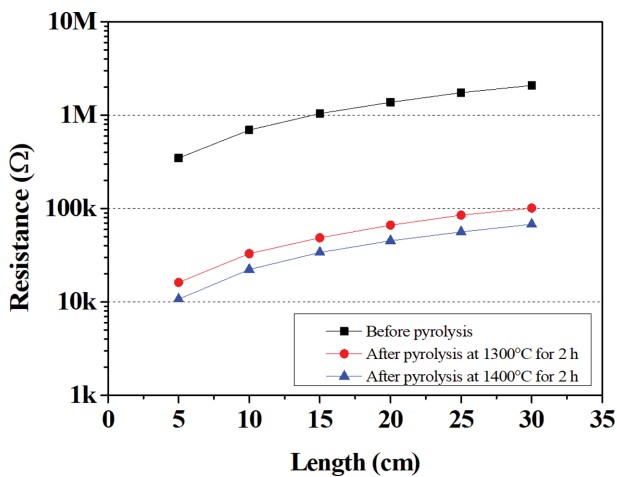


Fig. 3. The resistance of SiC fiber rope before and after heat-treatment at different temperatures.

와 1400°C에서 2시간 동안 불활성 분위기 하에서 열처리하였다.

Figure 3은 열처리 전후 로프형 탄화규소 섬유 발열체의 길이에 따른 저항 값을 보여준다. 비정질 탄화규소 섬유는 일반적으로 큐어링 공정 중 유입된 산소 불순물에 의해 약 1200°C 이상에서부터 서서히 분해되기 시작하며 약 1500°C 이상에서는 결정립의 조대화와 함께 급격한 분해가 일어난다고 알려져 있다[12,14]. 따라서, 폴리머 전환 탄화규소 섬유의 열처리는 최고 1400°C까지 진행되었다. 그 결과, 열처리 전 탄화규소 섬유 로프는 약 0.4~2 MΩ 수준의 높은 저항 값을 보였지만, 1300°C와 1400°C에서 열처리 후 10~100 kΩ 수준으로 크게 감소함을 알 수 있었다.

Figure 4는 여러 섬유 다발을 합사하여 단면적을 달리

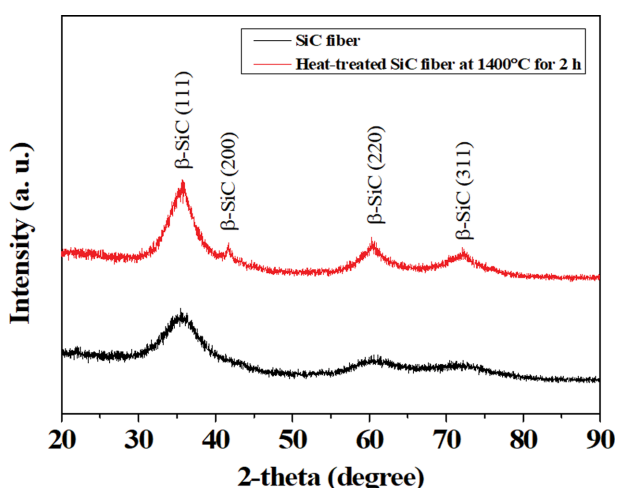


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of SiC fiber before and after heat treatment at 1400°C.

한 로프 형태로 직조한 후 1400°C에서 열처리된 로프형 탄화규소 섬유 발열체의 길이에 따른 저항 값을 보여준다. 섬유 다발의 전체 면적은 합사된 수에 따라 0.1~3.6 mm<sup>2</sup>로 다양하게 준비하였다. 열처리 전과 마찬가지로, 모든 탄화규소 섬유 로프의 저항은 길이가 길어짐에 따라 선형적으로 증가하였지만, 섬유 다발의 면적은 저항 값에 지수함수적으로 영향을 주고 있음을 알 수 있었다. 한편, 전체적인 저항의 범위는 열처리 전에 수백 kΩ~수 MΩ이었던 것에 비해 수백 Ω~수십 kΩ으로 크게 감소되는 것으로 나타났다.

Figure 5는 1400°C에서 열처리 전후 결정화도가 변화한 탄화규소 섬유의 X-ray 회절 패턴이다. 폴리머로부터

전환된 비정질 탄화규소 섬유는 섬유 내에 산소 불순물과 과잉의 카본을 포함하고 있기 때문에, 산소 분위기 하에서 열처리되는 과잉 카본의 산화반응으로 표면에 SiO<sub>2</sub> 층을 형성하며[16], 불활성 분위기 하에서 열처리되는 SiO와 CO 가스 형태로의 분해를 유발한다[10,14]. 따라서, 산소 불순물의 함량을 감소시키고 과잉 카본의 구조적 변화를 유도하기 위해 불활성 분위기 하에서 1400°C에서 열처리를 진행하였다. 열처리 전, 폴리머 전환 탄화규소 섬유는 매우 넓은 형태의 β-SiC (111)면, β-SiC (220)면, 그리고 β-SiC (311)면을 보여주었다. 하지만, 1400°C에서 열처리된 폴리머 전환 탄화규소 섬유는 비교적 반치폭이 증가했고 약 2θ = 41°에서 β-SiC (220)면에 대한 피크가 형성되었다.

T. Kim 등은 과잉의 카본을 가지는 고체가 비편재화된 파이전자(delocalized π-electron)를 가지기 때문에 마이크로파하에서 일반적인 다이폴(dipole)의 충돌보다는 하전 입자(charged particle)에 의해 줄 발열(Joule heating)을 한다고 보고 하였다[17]. 다른 연구들에서 또한 비정질 탄화규소 섬유에 과잉의 카본이 존재하며 섬유 내 SiC결정들의 성장으로 인해 전자가 결정들 사이로 비교적 쉽게 이동할 수 있다고 보고하였다. 따라서, Figs. 3과 4의 결과에서 열처리에 의해 로프형 SiC 섬유의 저항 감소는 이전 연구자의 보고와 일치하고 있음을 알 수 있었다[18-20].

Figure 6은 로프형 탄화규소 섬유 발열체의 발열 성능 시험장치와 측정 결과를 나타낸 것이다. 탄화규소 섬유 발열체는 271.2 V의 전압과 1.40 A의 전류를 인가하여 약 380 W의 소비전력을 보일 때 약 1536°C의 열을 생

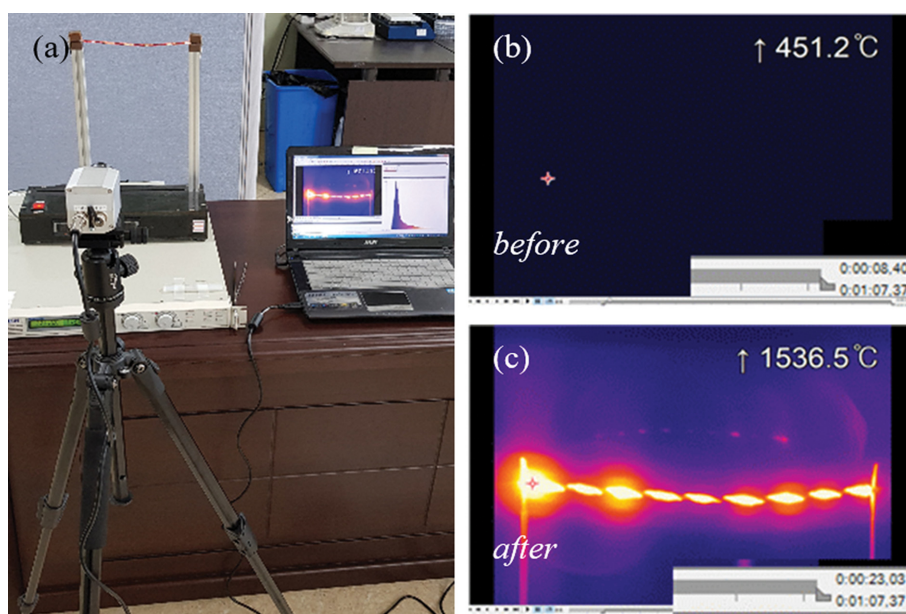


Fig. 6. (a) Photograph and (b,c) IR images of performance test of rope-type SiC fiber heating element.

Table 2  
Power consumption of fiber heating elements measured via DC power supply

The type of heating elements	Voltage (V)	Current (A)	Power consumption (W)
Carbon fiber heating element	220	1.31	288.2
SiC fiber heating element	215	0.80	172

성하였다. 따라서, 본 연구에서 제조한 유연한 탄화규소 섬유 발열체는 약 15~20초 안에 고온의 열을 생성하는 급속 발열체로서 성능을 보이고 있음을 알 수 있었다.

Table 2는 상용화된 탄소 섬유 발열체와 탄화규소 섬유 발열체의 발열 효율을 비교한 결과이다. 발열 효율 (W)은 직류전원 공급기를 사용하여 약 650°C의 열을 생성하는데 요구되는 전압(V)과 전류(A)를 측정하여 계산되었다. 탄소섬유 발열체는 일반적으로 400°C 이상의 공기 중에서 산화되기 때문에 고온 발열 중 산화 반응을 억제하기 위해 불활성 가스를 사용하여 램프 형태로 준비하여 측정하였다. 결과적으로 탄소 섬유 발열체는 650°C의 열을 생성하기 위해 288.2 W의 소비전력이 요구되는 반면에 탄화규소 섬유 발열체는 172 W의 낮은 소비전력이 요구됨에 따라 탄소섬유 발열체 대비 우수한 소비전력 효율을 탄화규소 섬유 발열체가 제조되었음을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서 폴리머 전환 탄화규소 섬유는 유연한 저항 발열체로서 적용하기 위해 섬유 다발을 합사하여 로프형태로 제조하였다. 탄화규소 섬유 로프는 고효율의 저항 발열체로서 제조되기 위해 섬유 로프의 면적과 길이뿐만 아니라 구조적 제어를 통해 저항 값을 제어하였다. 로프 발열체의 저항은 길이에 따라 일반적으로 알려진 것과 같이 선형적으로 증가되는 반면, 단면적에 따라서는 지수 함수적으로 감소함을 확인하였다. 또한, 로프 발열체의 저항은 1300°C와 1400°C 열처리 후 산소 불순물 함량의 감소와 결정립의 성장을 통해서도 크게 감소됨을 알 수 있었다. 그 결과, 3.6 mm<sup>2</sup>의 단면적을 가지는 비정질의 탄화규소 섬유 발열체는 불활성 분위기 하에서 1400°C로 열처리 후 수십~수백 Ω까지 감소했으며, 상용화된 탄소섬유 발열체보다 1.5배의 높은 소비전력 효율을 보였다.

#### 감사의 글

본 논문은 산업통산자원부가 지원한 ‘산업기술개발사업’으로 지원을 받아 수행된 연구 결과입니다[과제명: 보

급형 SiC 섬유 양산기술 개발 및 이를 이용한 준불연 보호제품 개발/과제고유번호: 1415167880].

#### References

- [1] W.H. Gloor, “Inorganic fibers-formation and properties”, Text Res. J. 1 (1966) 626.
- [2] T.F. Cooke, “Inorganic fibers—A literature review”, J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 2959.
- [3] A. Mortensen and J. Llorca, “Metal matrix composites”, Annu. Rev. Mater. Res. 40 (2010) 243.
- [4] W.B. Hilling, “Strength and toughness of ceramic matrix composites”, Annu. Rev. Mater. Res. 17 (1987) 341.
- [5] R. Naslain, “Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview”, Compos. Sci. Technol. 64 (2004) 155.
- [6] M. Sharma, S. Gao, E. Mäder, H. Sharma, L.Y. Wei and J. Bijwe, “Carbon fiber surfaces and composite interphases”, Compos. Sci. Technol. 102 (2014) 35.
- [7] C. Soutis, “Carbon fiber reinforced plastics in aircraft construction”, Mater. Sci. Eng. A. 412 (2005) 171.
- [8] F.K. Wang, “Thermal transport in carbon-based nanomaterials”, 1st ed., G. Zang, Ed., Vol. 7 (Elsevier Inc., 2017).
- [9] R.S. Hay, G.E. Fair, R. Bouffieux, E. Urban, J. Morrow, A. Hart and M. Wilson, “Hi-nicalon<sup>TM</sup>-S SiC fiber oxidation and scale crystallization kinetics”, J. Am. Ceram. Soc. 94 (2011) 3983.
- [10] T. Ishikawa, “Recent development of the sic fiber nicalon and its composites, including properties of the sic fiber hi-nicalon for ultra-high temperature”, Compos. Sci. Technol. 51 (1994) 135.
- [11] H. Ichikawa, “Polymer-derived ceramic fibers”, Annu. Rev. Mater. Res. 46 (2016) 335.
- [12] Y.J. Joo, K.Y. Cho and C.J. Kim, “Effect of pyrolysis temperature on heat-generating behavior and morphology of SiC fiber mats”, J. Ceram. Process. Res. 20 (2019) 563.
- [13] K.E. Khishigbayar, Y.J. Joo and K.Y. Cho, “Microwave-assisted heating of electrospun SiC fiber mats”, J. Korean Ceram. Soc. 54 (2017) 499.
- [14] S. Cao, J. Wang and H. Wang, “Formation mechanism of large SiC grains on SiC fiber surfaces during heat treatment”, CrystEngComm. 18 (2016) 3674.
- [15] Y. Sasaki, Y. Nishina, M. Sato and K. Okamura, “Raman study of SiC fibres made from polycarbosilane”, J. Mater. Sci. 22 (1987) 443.
- [16] K. Morishita, T. Matsumoto, S. Ochiai, H. Okuda, T. Ishikawa and M. Sato, “Degradation mechanism of amorphous silicon carbide fiber due to air-exposure at

- high temperatures”, *Mater. Trans.* 48 (2007) 111.
- [17] J. Hong, Y. Ko, K.Y. Cho, D.G. Shin, P. Singh and D.H. Riu, “In situ generation of graphene network in silicon carbide fibers: Role of iodine and carbon monoxide”, *Carbon* 158 (2020) 110.
- [18] C. Smith and G. Morscher, “Determination of silicon carbide fiber electrical resistivity at elevated temperature”, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 14 (2017) 228.
- [19] Z. Yu, X. Lv, K. Mao, Y. Yang and A. Liu, “Role of in-situ formed free carbon on electromagnetic absorption properties of polymer-derived SiC ceramics”, *J. Adv. Ceram.* 9 (2020) 617.
- [20] T. Kim, J. Lee and K.H. Lee, “Microwave heating of carbon-based solid materials”, *Carbon Lett.* 15 (2014) 15.